

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

A61K 7/13

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/25314**(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

27. Mai 1999 (27.05.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07162

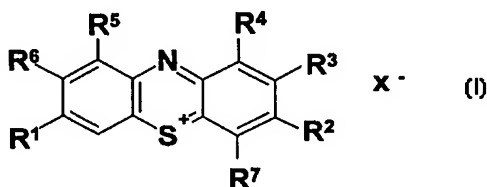
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. November 1998  
(10.11.98)(30) Prioritätsdaten:  
197 50 303.9 13. November 1997 (13.11.97) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL  
KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE];  
Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEINIGKE, Bernd  
[DE/DE]; Wuppertalstrasse 84b, D-51381 Leverkusen  
(DE). MÖLLER, Hinrich [DE/DE]; Haydnstrasse 27,  
D-40789 Monheim (DE). ROSE, David [GB/DE]; Am  
Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.*

(54) Title: USE OF ALKYLATED PHENOTHIAZINES FOR DYEING KERATINOUS FIBRES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ALKYLIIERTEN PHENOTHIAZINEN ZUM FÄRBen VON KERATINHALTIGEN FASERN

**(57) Abstract**

Alkylated phenothiazines of formula (I) are used for dyeing keratinous fibres. In the formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently represent an NH<sub>2</sub>, NHR<sup>8</sup> or NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> group, in which R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> stand for a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl group; R<sup>3</sup>-R<sup>6</sup> independently represent a hydrogen atom or a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl group; R<sup>7</sup> stands for a hydrogen atom, a halogen atom or a nitro group; and X is the anion of a mineral or organic acid, provided that when both R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> stand for a NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> group, at least one of the radicals R<sup>3</sup>-R<sup>6</sup> be a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl group.

**(57) Zusammenfassung**

Es wird die Verwendung von alkylierten Phenothiazinen der Formel (I) zum Färben von keratinhaltigen Fasern beansprucht, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine NH<sub>2</sub>-, NHR<sup>8</sup>- oder NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>-Gruppe sind, in der R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe stehen, R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe sind, R<sup>7</sup> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe ist und X das Anion einer Mineralsäure oder organischen Säure bedeutet, mit der Maßgabe, daß, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> beide eine NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>-Gruppe sind, dann mindestens einer der Reste R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist.

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Verwendung von alkylierten Phenothiazinen zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von alkylierten Phenothiazinen zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, das alkylierte Phenothiazine enthält, sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Die direktziehenden Farbstoffe bilden die Farbe unmittelbar auf der Faser aufgrund ihrer Eigenfarbe. Die Farbe auf der Faser verblaßt im Laufe der Zeit oder wird während der Wäsche ausgewaschen. Verglichen mit den Oxidationsfarbstoffen sind die Intensität der Färbung und die Echtheitseigenschaften geringer.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z.B.  $H_2O_2$ , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert. Sie werden oft auch in Kombination mit Oxidationsfarbstoffen eingesetzt, um bestimmte Farbnuancen zu erhalten.

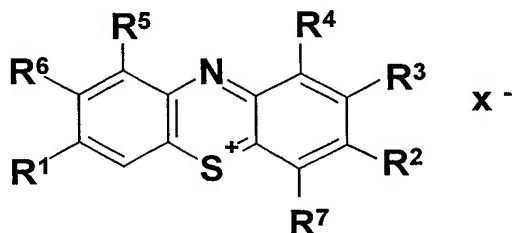
In der Offenlegungsschrift DE 33 05 305 A1 wird ein Verfahren zum Färben von Haaren mit basischen Farbstoffen beschrieben, worin die Haare derart verändert werden, daß mehr als 75 % der Cystinbindungen der Peptidkette des Keratins des Haares in S-Sulfocysteingruppen umgewandelt werden, wobei der größere Teil der Peptidketten ein

Molekulargewicht zwischen ungefähr 1100 und ungefähr 7500 aufweist. Als basisches Färbemittel wird beispielsweise Methylenblau eingesetzt. In dem beschriebenen Verfahren müssen die keratinhaltigen Fasern erst aufwendig vorbehandelt werden, um eine Ausfärbung zu erhalten. Die Echtheitseigenschaften der nach diesem Verfahren erhaltenen Ausfertigungen sind nicht zufriedenstellend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für keratinhaltige Fasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die als direktziehende Färbemittel eingesetzt werden können, und die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ mit üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Färbemittel bereitzustellen, mit denen eine große Vielfalt in den Farbnancen erhalten werden kann. Eine Anfärbung der Hautpartien sollte möglichst vermieden werden. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß eingesetzten alkylierten Phenothiazine sich hervorragend als direktziehende Substanzen zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien ist nicht erforderlich, er soll jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung von alkylierten Phenothiazinen der folgenden Formel I

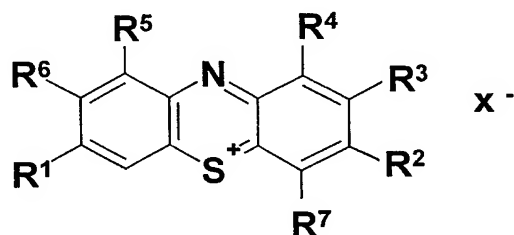


(I)

worin  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine  $NH_2$ -,  $NHR^8$ - oder  $NR^8R^9$ -Gruppe sind, in der  $R^8$  und  $R^9$  für eine  $(C_1-C_4)$ -Alkygruppe stehen,  
 $R^3$  bis  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe sind,  
 $R^7$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe ist und  
 $X$  das Anion einer Mineralsäure oder organischen Säure bedeutet,  
mit der Maßgabe, daß, wenn  $R^1$  und  $R^2$  beide eine  $NR^8R^9$ -Gruppe sind, dann mindestens einer der Reste  $R^3$  bis  $R^6$  eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe ist,  
zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das enthält

(A) ein oder mehrere alkylierte Phenothiazinen der folgenden Formel I



(I)

worin

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine  $NH_2$ -,  $NHR^8$ - oder  $NR^8R^9$ -Gruppe sind, in der  $R^8$  und  $R^9$  für eine  $(C_1-C_4)$ -Alkygruppe stehen,

$R^3$  bis  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe sind,

$R^7$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe ist und

$X$  das Anion einer Mineralsäure oder organischen Säure bedeutet,

mit der Maßgabe, daß, wenn  $R^1$  und  $R^2$  beide eine  $NR^8R^9$ -Gruppe sind, dann mindestens einer der Reste  $R^3$  bis  $R^6$  eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe ist,

- (B) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte aus der Gruppe der Entwickler- und Kupplerverbindungen, und/oder
- (C) ein oder mehrere Kondensationsfarbstoffvorprodukte aus der Gruppe der reaktiven Carbonylverbindungen sowie der Verbindungen mit primärer oder

sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z.B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z.B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z.B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Geeignete Verbindungen mit der Formel I, die als Komponente A eingesetzt werden können, sind Azur A, Azur B, Azur C, 1,9-Dimethylmethylenblau, Toluidinblau, Neu Methylenblau N, Thionin, Methylengrün und Methylengrün-Zinkchlorid-Doppelsalz.

Die Verbindungen mit der Formel I sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Die als Komponenten B und C genannten Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. Kondensationsfarbstoffvorprodukte sind auf dem Gebiet der Haarfärbemittel gut bekannt. Kondensationsfarbstoffvorprodukte werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung 197 17 224.5 beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Methylamino-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol sowie 4,4'-Diaminodiphenylamin.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Amino-

phenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol und 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol.

Üblicherweise werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 im Färbemittel enthalten sein können. Die Gesamtmenge an Oxidationsfarbstoffvorprodukten liegt in der Regel bei höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene färbende Substanzen mit der Formel I sowie verschiedene Verbindungen aus den Komponenten B und C gemeinsam zum Einsatz kommen. Unter diese Ausführungsform fällt auch die Verwendung solcher Substanzen, die Reaktionsprodukte der einzelnen Komponenten, nämlich der Phenothiazine und der Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. der Kondensationsfarbstoffvorprodukte darstellen.

Die Verbindungen der Komponenten B und C können in den erfindungsgemäßen Mitteln jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben eine breite Palette von Farbnuancen im Bereich von gelb über gelbbraun, orange, braunorange, mittelbraun, dunkelbraun, violett, dunkelviolett bis zu blauschwarz und schwarz; die Echtheitseigenschaften sind hervorragend, die Sensibilisierungspotentiale sehr gering.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone, Indophenole oder der als Arianore bekannten Verbindungen, wie z.B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Pikraminsäure und 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe „Dermatology“, herausgeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248 - 250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 - 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das „Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe“, 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.



Es ist nicht erforderlich, daß die fakultativ enthaltenen Komponenten, nämlich die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe, jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z.B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Na-

trium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykol-ethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^-$

- oder  $-\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethyl-hydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $\text{C}_{8-18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-\text{COOH}$ - oder  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $\text{C}_{12-18}$ -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $\text{C}_{12-22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $\text{C}_{8-22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen

auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl--trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellu-

- lose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
  - haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline, sowie Silikonöle,
  - Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
  - Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
  - Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
  - Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
  - weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
  - Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothersäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
  - Cholesterin,
  - Lichtschutzmittel,
  - Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
  - Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
  - Fettsäurealkanolamide,
  - Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
  - Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
  - Trübungsmittel wie Latex,
  - Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
  - Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
  - Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden

Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z.B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat,  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelsalzen, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Zum Färben der keratinhaltigen Fasern, insbesondere zum Färben von menschlichen Haaren, werden die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel I in der Regel in Gegenwart eines wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und anschließend ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo ausgewaschen. Weitere fakultativ einsetzbare Färbemittel können, sofern sie eingesetzt werden, in der gleichen Menge aufgebracht werden wie die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel I.

Die Verbindungen mit der Formel I sowie weitere Färbemittel können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten

Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die Verbindungen mit der Formel I sowie weitere Färbemittel der erfindungsgemäßen Mittel können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (50 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.



## Beispiele

### **Herstellung einer Färbelösung**

Es wurde eine wäßrige Lösung von 10 mMol einer Färbekomponente, 10 mMol Natriumacetat und einem Tropfen einer 20 %igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 100 ml Wasser bereitet. Die Lösung wurde kurz auf ca. 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen von Ungelöstem filtriert; der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.

In diese Färbelösung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die gefärbte Strähne wurde anschließend 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, im warmen (30-40°C) Luftstrom getrocknet und anschließend ausgekämmt. Danach wurden die Ausfärbungen visuell bei Tageslicht beurteilt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in der nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

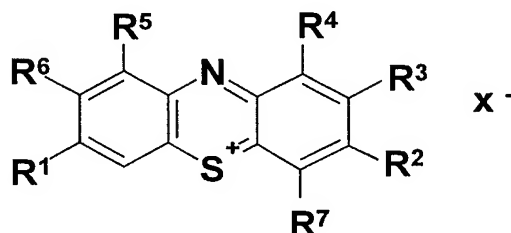
-	:	keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
(+)	:	schwache Intensität
+	:	mittlere Intensität
+(+)	:	mittlere bis starke Intensität
++	:	starke Intensität
++(+)	:	starke bis sehr starke Intensität
+++	:	sehr starke Intensität

Tabelle 1

Komponente B	Färbenuance	
	Farbtiefe	
Azur A	strahlend dunkelblau	+++
Azur B	strahlend blau	+++
1,9-Dimethylmethylenblau	dunkelblau	+++
Thionin-acetat	dunkelviolettblau	+++
Neu Methylenblau N	grünblau	+(+)
Toluidinblau O	strahlend dunkelblau	+++
Methylengrün	dunkelgrünblau	+++
Methylengrün-ZnCl <sub>2</sub> -Doppelsalz	türkis	+++

Patentansprüche

1. Verwendung von alkylierten Phenothiazinen der folgenden Formel I

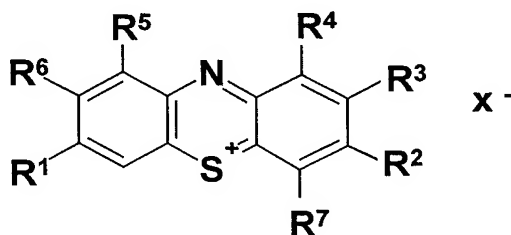


(I)

worin  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine  $NH_2$ -,  $NHR^8$ - oder  $NR^8R^9$ -Gruppe sind, in der  $R^8$  und  $R^9$  für eine  $(C_1-C_4)$ -Alkygruppe stehen,  $R^3$  bis  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe sind,  $R^7$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe ist und X das Anion einer Mineralsäure oder organischen Säure bedeutet, mit der Maßgabe, daß, wenn  $R^1$  und  $R^2$  beide eine  $NR^8R^9$ -Gruppe sind, dann mindestens einer der Reste  $R^3$  bis  $R^6$  eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe ist, zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

2. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das enthält

(A) ein oder mehrere alkylierte Phenothiazine mit der folgenden Formel I



(I)

worin  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine  $NH_2$ -,  $NHR^8$ - oder  $NR^8R^9$ -Gruppe sind, in der  $R^8$  und  $R^9$  für eine  $(C_1-C_4)$ -Alkygruppe stehen,

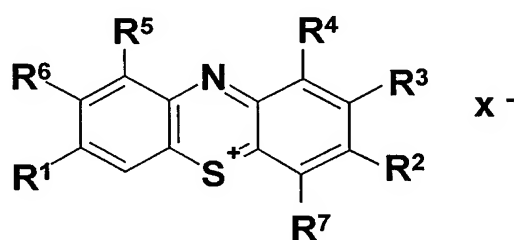
$R^3$  bis  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe sind,

$R^7$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe ist und

X das Anion einer Mineralsäure oder organischen Säure bedeutet, mit der Maßgabe das, daß, wenn  $R^1$  und  $R^2$  beide eine  $NR^8R^9$ -Gruppe sind, dann mindestens einer der Reste  $R^3$  bis  $R^6$  eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe ist,

- (B) Oxidationsfarbstoffvorprodukte, ausgewählt aus der Gruppe der Entwickler- und Kupplerverbindungen, und/oder
  - (C) Kondensationsfarbstoffvorprodukte aus der Gruppe der reaktiven Carbonylverbindungen sowie der Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen.
3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Komponente A ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus Azur A, Azur B, Azur C, 1,9-Dimethylmethylenblau, Toluidinblau, Neu Methylenblau N, Thionin, Methylengrün und Methylengrün-Zinkchlorid-Doppelsalz.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindungen der Komponente A in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindungen der Komponenten B und C jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt werden.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingesetzt wird.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß anionische, zwitterionische und/oder nichtionische Tenside eingesetzt werden.
9. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, worin ein Färbemittel, enthaltend
  - (A) ein oder mehrere alkylierte Phenothiazine mit der folgenden Formel I



(I)

worin

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils unabhängig voneinander eine  $\text{NH}_2$ -,  $\text{NHR}^8$ - oder  $\text{NR}^8\text{R}^9$ -Gruppe sind, in der  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  für eine  $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkygruppe stehen,  $\text{R}^3$  bis  $\text{R}^6$  jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine  $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylgruppe sind,

$\text{R}^7$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe ist und

X das Anion einer Mineralsäure oder organischen Säure bedeutet,

mit der Maßgabe, daß, wenn  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  beide eine  $\text{NR}^8\text{R}^9$ -Gruppe sind, dann mindestens einer der Reste  $\text{R}^3$  bis  $\text{R}^6$  eine  $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylgruppe ist,

- (B) ein oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorprodukte aus der Gruppe der Entwickler- und Kupplerverbindungen, und/oder
- (C) ein oder mehrere Kondensationsfarbstoffvorprodukte aus der Gruppe der reaktiven Carbonylverbindungen sowie der Verbindungen mit primärer

oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Hydroxyverbindungen. sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe und ggf. weitere Färbemittel auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07162

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C09B A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 05 305 A (OREAL) 25 August 1983 cited in the application ---	
A	US 4 066 746 A (CALLINGHAM MARTIN ET AL) 3 January 1978 ---	
A	DE 43 02 013 C (FIEDELDEI UWE DR) 1 June 1994 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 1999

Date of mailing of the international search report

06/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07162

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3305305 A	25-08-1983	FR 2521571 A	19-08-1983
		GB 2115427 A,B	07-09-1983
		US 4948876 A	14-08-1990
US 4066746 A	03-01-1978	BE 732246 A	28-10-1969
		CA 940049 A	15-01-1974
		DE 1921288 A	13-11-1969
		DK 121814 B	06-12-1971
		FI 47449 B	31-08-1973
		FR 2007589 A	09-01-1970
		GB 1268636 A	29-03-1972
		IE 33788 B	30-10-1974
		LU 58498 A	13-11-1969
		NL 6906495 A,B,	04-11-1969
		SE 365116 B	18-03-1974
DE 4302013 C	01-06-1994	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07162

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D C09B A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 05 305 A (OREAL) 25. August 1983 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	US 4 066 746 A (CALLINGHAM MARTIN ET AL) 3. Januar 1978 ---	
A	DE 43 02 013 C (FIEDELDEI UWE DR) 1. Juni 1994 -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stienon, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07162

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3305305 A	25-08-1983	FR 2521571 A	19-08-1983
		GB 2115427 A,B	07-09-1983
		US 4948876 A	14-08-1990
US 4066746 A	03-01-1978	BE 732246 A	28-10-1969
		CA 940049 A	15-01-1974
		DE 1921288 A	13-11-1969
		DK 121814 B	06-12-1971
		FI 47449 B	31-08-1973
		FR 2007589 A	09-01-1970
		GB 1268636 A	29-03-1972
		IE 33788 B	30-10-1974
		LU 58498 A	13-11-1969
		NL 6906495 A,B,	04-11-1969
		SE 365116 B	18-03-1974
DE 4302013 C	01-06-1994	KEINE	